

58426U-AEF, A11-E22-F6, BADI.15-03-72,

DT-212370., U40,

Badische Anilin- and Soda-Fabrik AG. *DT-2212370-Q,

. scsc.

-C09b-01/48 (20-09-73)...

GREEN-OLIVE VAT DYES DERIVED FROM ANTHRIMIDES - FOR DYEING CELLULOSE, ESP COTTON.

A3-A1, A8-E3B,

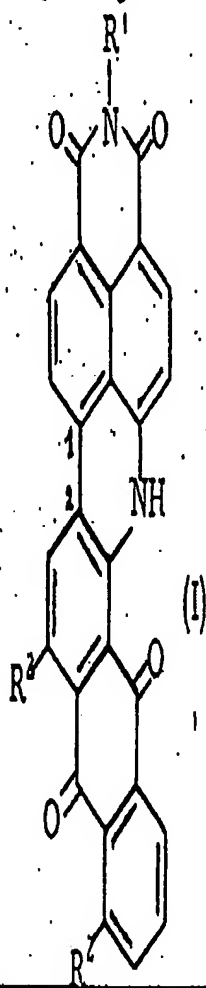
2

89

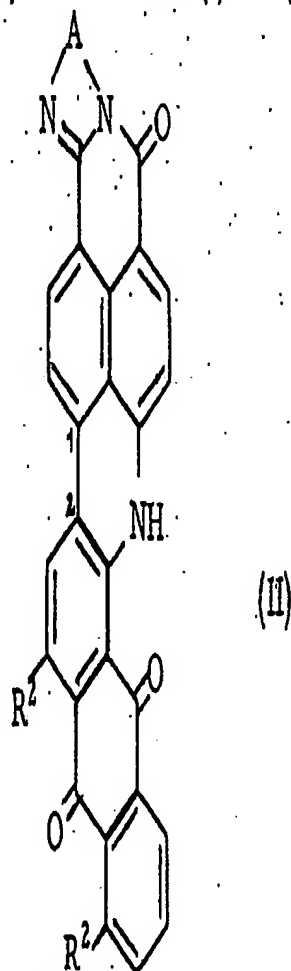
(where R¹ is H, opt. substd, 1-5C alkyl or opt. substd. phenyl; one R² is H and the other R² or both R² gps. are benzoylamino; A is opt. substd. arylene) by condensing the corresponding anthrimides (of formulae (I) and (II) where the C-C bonds between C atoms (1) and (2) are absent) by heating them in primary, sec. and/or tert. aliphatic amines in the presence of alkali.

NEW

Prepn. of green-olive vat dyes of formulae (I) and (II):



and

USE

Dyeing cellulose, esp. cotton.

ADVANTAGES

Compared with prior art prepn. methods, no hydrolysis of benzoylamino gps occurs, conditions are mild and no expensive 4,5-dihalonaphthylamides are required.

SPECIFICALLY

Heating is effected at 90-140°C, using 50-400 percent (based on anthrimide) of an aliphatic amine contg. a total of 2-18C atoms in the alkyl gps. (e.g. ethylenediamine, ethanolamine, N-methylethanolamine), in the presence of an alkali(ne earth) hydroxide, oxide or carbonate (e.g. NaOH, K₂CO₃). The aliphatic amine may be partially replaced by a water-sol. polyvalent alcohol, e.g. ethylene

Contd 58426U

glycol, 1:2-propanediol, pref. in amt. of 100-200 percent, based on the anthrimide.

EXAMPLE

100 pt. ethanolamine, 35 pt. of the anthrimide from 4-chloro-naphthalic acid and 1-amino-4-benzoylamino-anthraquinone and 30 pt. K_2CO_3 are heated at $1150^\circ C/3$ hrs; the resulting melt is poured into 1000 pt. water and air blown in to oxidise the leuco dyestuff, the ppt. obtained being filtered and washed with water. Yield is 34 pt. Cotton is dyed bright green shades from a blue vat.

2.

51

Int. Cl.:

C 09 b, 1/48

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

22 a, 1/48

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 212 370

Aktenzeichen: P 22 12 370.2

Anmeldetag: 15. März 1972

Offenlegungstag: 20. September 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Schuhmacher, Alfred, Dr.; Schmidt, Helmut, Dr.; 6700 Ludwigshafen

DT 2212370

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Unser Zeichen: O.Z. 29 051 Noe/L6700 Ludwigshafen, 10.3.1972Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen

Aus der deutschen Patentschrift 607 341 ist bekannt, daß man aus Anthrimiden, die durch Kondensation von 4-Halogennaphthalimiden oder 4-Halogen-1,8-naphthoylenarylimidazolen oder deren Derivaten mit 1-Aminoanthrachinon hergestellt werden, durch Behandlung mit geschmolzenen Alkalihydroxiden Küpenfarbstoffe erhält. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus roten bis violetten Küpen in grau-oliv bis grünen Tönen an. Die Färbungen zeigen mangelnde Echtheiten, weshalb die Farbstoffe auch keine technische Bedeutung erlangt haben.

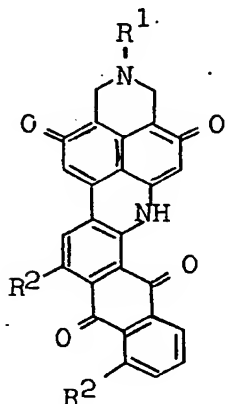
Ein weiterer Nachteil des in der deutschen Patentschrift 607 341 beschriebenen Verfahrens liegt darin, daß bei Anthrimiden, die sich vom 1-Amino-4(5)-benzoylaminoanthrachinon ableiten, die Benzoylaminogruppen verseift werden. Zur Herstellung von coloristisch wertvollen Farbstoffen müßten daher die durch Verseifung entstandenen freien Aminogruppen in einer weiteren Stufe wieder in Benzoylaminogruppen überführt werden.

Nach den Angaben in der deutschen Patentschrift 1 188 231 werden Küpenfarbstoffe erhalten, wenn man Anthrimide, die durch Kondensation von 4,5-Dihalogen-naphthalimiden oder 4,5-Dihalogen-naphthoylenarylimidazolen mit 1-Aminoanthrachinon hergestellt werden, in Säureamiden in Gegenwart von säurebindenden Mitteln auf 150 bis 270°C erhitzt. Nach den Angaben in der deutschen Auslegeschrift 1 644 613 werden die gleichen Farbstoffe erhalten, wenn man die Kondensationsprodukte in Abwesenheit von Lösungsmitteln gegebenenfalls mit inerten Salzen auf 300 bis 400°C erhitzt.

Diese Verfahren haben außer der hohen Reaktionstemperatur noch den Nachteil, daß als Ausgangsverbindung das schwer zugängliche

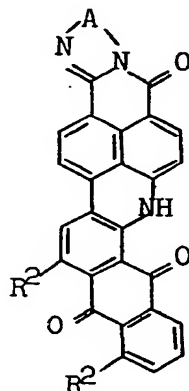
und daher teure 4,5-Dihalogennaphthalimid benötigt wird.

Es wurde gefunden, daß man Küpenfarbstoffe der Formeln



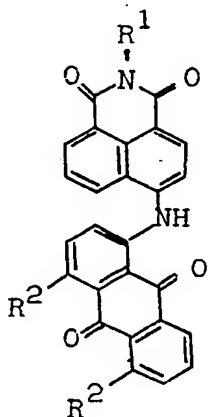
(Ia)

oder



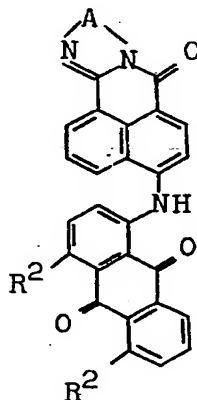
(Ib)

in denen R^1 Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, ein R^2 Wasserstoff und das andere R^2 oder beide R^2 Benzoylamino und A einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest bedeuten, besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn man Anthrimide der Formeln



(IIa)

oder



(IIb)

in der R^1 , R^2 und A die obengenannte Bedeutung haben, in primären, sekundären und/oder tertiären aliphatischen Aminen in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel erwärmt.

Als aliphatische Amine kommen für das Verfahren der Erfindung insbesondere primäre, sekundäre und/oder tertiäre Alkylamine mit insgesamt 2 bis 18 C-Atomen in den Alkylresten in Betracht, die bei Temperaturen oberhalb 80°C siedend. Die Alkylamine können außerdem noch eine oder mehrere weitere Amino- und/oder Hydroxylgruppen in den Alkylresten tragen.

Als aliphatische Amine sind beispielsweise zu nennen: n- oder iso-Hexylamin, Di-n-Propylamin, Di-n-butylamin, Di-isobutylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Äthanolamin, Di- und Triäthanolamin, Aminoäthyläthanolamin, N-Methyläthanolamin, N-Äthyläthanolamin, N-Butyläthanolamin, 1-Amino-2-methylpentanol-2 sowie Gemische davon.

Aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gründen sind als Amine vor allem Äthylendiamin, Äthanolamin und die Propanolamine bevorzugt.

Die Menge an aliphatischem Amin oder an Amingemisch wird so bemessen, daß die Reaktionsmischung rührbar bzw. mischbar bleibt. Im allgemeinen beträgt die Menge an Amin 50 bis 400, vorzugsweise 200 bis 300, Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Anthrimid.

Als alkalisch wirkende Mittel kommen für das Verfahren der Erfindung beispielsweise Hydroxide, Oxide und vor allem die Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle in Betracht. Als solche sind z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumoxid, Bariumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid zu nennen.

Als besonders wirksam hat sich Kaliumcarbonat erwiesen, weshalb dieses besonders bevorzugt ist.

Die Menge an den alkalisch wirkenden Mitteln ist von dem Mittel abhängig und beträgt im allgemeinen 25 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Anthrimid.

Die Reaktion wird so durchgeführt, daß man das Gemisch aus dem Anthrimid, dem aliphatischen Amin oder Amingemisch und dem alkalisch wirkenden Mittel erwärmt. Je nach dem angewendeten alkalischen Mittel beginnt die Reaktion bei 80 bis 100°C. Im allgemeinen erwärmt man das Gemisch auf Temperaturen zwischen 90 und 140°C, vorzugsweise auf 100 bis 125°C. Die Umsetzung ist bei diesen Temperaturen nach 2 bis 5 Stunden beendet. Man kann die Umsetzung auch bei Temperaturen oberhalb von 140°C durchführen,

wobei jedoch die im Anthrimid bzw. der im entstandenen Farbstoff enthaltenen Benzoylaminogruppen verseift werden können. Da bei Temperaturen oberhalb von 140°C eine bemerkenswerte Verkürzung der Reaktionszeit nicht mehr erzielt wird, bringt die Umsetzung bei höheren Temperaturen keine Vorteile.

Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Umsetzung in Wasser eingetragen und der in der reduzierten Form vorliegende Farbstoff durch Behandeln mit oxidierenden Mitteln, wie Luft oder m-nitrobenzolsulfosaures Natrium, zum Farbstoff oxidiert und gefällt und dann abgetrennt, z.B. durch Filtration.

In einer Variante kann das Verfahren der Erfindung auch so ausgeführt werden, daß man bei der Reaktion einen Teil des aliphatischen Amins durch wasserlösliche mehrwertige Alkohole ersetzt. Hierbei kann ein Teil der Amine durch die billigeren mehrwertigen Alkohole ersetzt werden. Als mehrwertige wasserlösliche Alkohole kommen beispielsweise Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Polyäthylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin und deren Alkyläther, die mindestens noch eine Hydroxylgruppe enthalten, in Betracht.

Die Menge an den mehrwertigen wasserlöslichen Alkoholen beträgt zweckmäßigerweise 100 bis 200 Gewichtsprozent, bezogen auf das Anthrimid.

Die als Verfahrensprodukte erhaltenen Farbstoffe sind leicht verküppbar und sehr farbstark. Aus der Küpe ziehen die Farbstoffe in grünen bis oliven Farbtönen in unterschiedlichen Farbnuancen auf Cellulose auf.

Die Farbstoffe werden nach dem Verfahren gemäß der Erfindung in hoher Ausbeute und guter Reinheit erhalten, wobei die in den Anthrimiden enthaltenen Benzoylaminogruppen erhalten bleiben.

Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Man erhitzt ein Gemisch aus 100 Teilen Äthanolamin, 35 Teilen des Anthrimids aus 4-Chlor-naphthalsäure-N-methylimid und 1-Amino-4-benzoyl-aminoanthrachinon und 30 Teilen Kaliumcarbonat 3 Stunden auf 115°C. Man erhält eine Schmelze, die in etwa 1 000 Teile Wasser ausgetragen wird. Durch Einblasen von Luft wird der Leukofarbstoff oxidiert und gefällt. Anschließend wird der Farbstoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 34 Teile Farbstoff, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst und aus blauer Küpe in brillanten grünen Tönen von hervorragenden Echtheiten auf Baumwolle aufzieht.

Beispiel 2

16,5 Teile des Umsetzungsproduktes von 4-Chlornaphthalsäure und 1,2-Diamino-anthrachinon werden mit 17 Teilen 1-Amino-4-benzoyl-aminoanthrachinon in üblicher Weise zum Anthrimid umgesetzt.

10 Teile dieses Anthrimids werden in 40 Teilen Äthylendiamin mit 5 Teilen Soda und 7 Teilen Kaliumcarbonat 4 Stunden bei 110°C gerührt. Man trägt die Schmelze in 100 Teile Wasser aus und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf. Man erhält 9,7 Teile Farbstoff, der aus dunkelblauer Küpe in braunen Tönen auf Baumwolle aufzieht. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braun.

Beispiel 3

50 Teile des Anthrimids aus 4-Bromnaphthalsäure-N-phenylimid und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon werden in 100 Teilen Dipropylenglykol und 100 Teilen Diäthanolamin mit 40 Teilen Kaliumcarbonat 5 Stunden auf 135°C erhitzt. Man erhält nach dem Aufarbeiten (s. Beispiel 1) einen Farbstoff, der aus oliv-farbener Küpe Baumwolle in olivfarbenen Tönen anfärbt. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violett.

Beispiel 4

25 Teile des Anthrimids aus 4-Chlornaphthalsäure-N-äthylimid und 1-Amino-4-benzoylamino-anthrachinon werden in 100 Teilen Äthanolamin und 25 Teilen Calciumoxid 3 Stunden auf 140°C erhitzt. Man

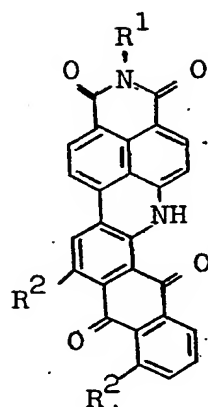
gießt in Wasser, oxidiert den Leukofarbstoff durch Behandeln mit Luft bei 60°C und säuert an. Der Farbstoff wird abfiltriert und neutral gewaschen. Man erhält 24 Teile eines Farbstoffs, der ähnliche Eigenschaften aufweist wie der in Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 5

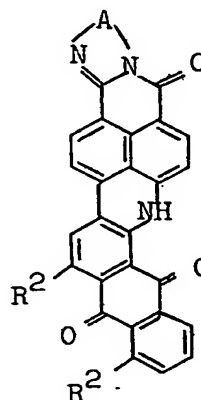
50 Teile des Anthrimids aus 4-Bromnaphthalsäure-N-phenylazophenyl (hergestellt aus 4-Bromnaphthalsäure und 4-Aminoazobenzol) und 1-Amino-4-benzoylamino-anthrachinon werden in 150 Teilen Äthanolamin mit 50 Teilen Kaliumcarbonat 3 Stunden bei 125°C gerührt. Man erhält nach dem Aufarbeiten einen brillanten gelbstichig grünen Farbstoff mit hervorragenden Echtheiten. Seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, die Farbe der Küpe blau.

Patentansprüche

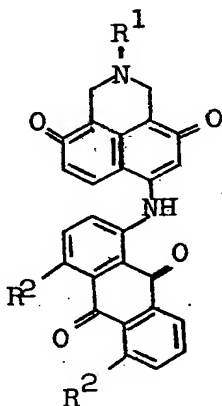
1. Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Formeln



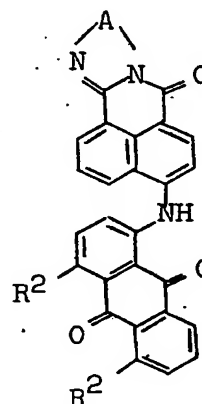
oder



in denen R^1 Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, ein R^2 Wasserstoff und das andere R^2 oder beide R^2 Benzoylamino und A einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest bedeuten, durch Kondensieren entsprechender Anthrimide, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrimide der Formeln



oder



in denen R^1 , R^2 und A die obengenannte Bedeutung haben, benutzt und diese in primären, sekundären und/oder tertiären aliphatischen Aminen in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel erwärmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf 90 bis 140°C erwärmt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 50 bis 400 Gewichtsprozent, bezogen auf das Anthrimid, an aliphatischen Aminen anwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre, sekundäre und/oder tertiäre Alkylamine mit insgesamt 2 bis 18 C-Atomen in den Alkylresten verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als aliphatische Amine Äthylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 1-Aminopropanol-(2), 1-Amino-2-methylpentanol-(2), β -Aminoäthyl-äthanolamin, N-Methyläthanolamin verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkende Mittel Hydroxide, Oxide oder Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder Gemische davon verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkende Mittel Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder deren Gemische verwendet.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkendes Mittel Kaliumcarbonat verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anthrimide in Gegenwart von wasserlöslichen mehrwertigen Alkoholen, deren Hydroxylgruppen teilweise veräthert sein können, erwärmt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

h₅

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.